

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-214020
(43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.CI.

H01M 8/02
B01J 23/38
H01M 4/92

(21)Application number : 10-012350

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 26.01.1998

(72)Inventor : MIZUSAWA ATSUSHI
ITAYA KINGO

(54) METHOD FOR MAINTAINING SURFACE OF NOBLE METAL CATALYST CLEAN AND FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently maintain a chemical reaction or a electrochemical reaction by avoiding poisoning of a catalyst to keep a catalyst activity.

SOLUTION: Monosaccharides are included in a solution making contact with a catalyst or an electrode catalyst, to oxidize the monosaccharides in a solid solution interface reaction system that a noble metal is used as the catalyst or the electrode catalyst. As monosaccharides, glucose, mannose, galactose, fructose, and so on that generate pyruvate acid or lactic acid through oxidization reaction are used. When they are applied to a fuel cell, monosaccharides are used as an anode fuel. Thereby, the surface of the catalyst is protected by a generated substance of pyruvate acid, lactic acid, and so on generated through an oxidization reaction of monosaccharides, and an initial catalyst activity is maintained ever a long time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.02.2000

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-214020

(43)公開日 平成11年(1999)8月6日

(51)Int.Cl.^e
H 01 M 8/02
B 01 J 23/38
H 01 M 4/92

識別記号

F I
H 01 M 8/02
B 01 J 23/38
H 01 M 4/92

Z
M

審査請求 有 請求項の数3 O.L (全4頁)

(21)出願番号 特願平10-12350

(22)出願日 平成10年(1998)1月26日

(71)出願人 396020800
科学技術振興事業団
埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(72)発明者 水沢 厚志
茨城県つくば市吾妻四丁目14番5号
(72)発明者 板谷 譲悟
宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉106
(74)代理人 弁理士 小倉 亘

(54)【発明の名称】 貴金属触媒の表面を清浄に維持する方法及び燃料電池

(57)【要約】

【目的】 触媒の被毒を防止して触媒活性を維持することにより、化学反応や電気化学反応を効率よく持続させる。

【構成】 貴金属を触媒又は電極触媒として用いた固液界面反応系において、触媒又は電極触媒に接触する溶液に単糖類を含ませ、単糖類を酸化させる。単糖類としては、酸化反応によってビルビン酸や乳酸を生成するグルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース等が使用される。燃料電池に適用する場合、アノード燃料として単糖類を使用する。

【効果】 単糖類の酸化反応で生成したビルビン酸、乳酸等の反応生成物によって触媒表面が保護され、長期にわたって初期の触媒活性が維持される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 貴金属を触媒又は電極触媒として用いた固液界面反応系において、触媒又は電極触媒に接触する溶液に単糖類を含ませ、単糖類を酸化させることを特徴とする貴金属触媒の表面を清浄に維持する方法。

【請求項2】 単糖類がグルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトースから選ばれた1種又は2種以上である請求項1記載の方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載の単糖類をアノード燃料とし、カソード側に酸素又は空気を送り込む燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固液界面反応に使用される貴金属触媒の表面を清浄に維持する方法及び燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の発電方式は、多量の熱エネルギーを消費すると共に、機械的な駆動部が備えた発電機を使用している。そのため、騒音原因となる振動が大きく、小型化すればするほど熱効率が低下する欠点をもつ。しかも、枯渇が予想される化石燃料の燃焼によって多量の二酸化炭素が排出されるため、地球温暖化が問題とされている昨今にあっては発電方式の再検討が迫られている。この点、電気化学的に電力を取り出す燃料電池方式では、熱の発生がないためにエネルギー変換効率が理論上80%を超える。なかでも、Ptに代表される貴金属触媒を電極触媒層に用い、水素ガスを酸化して電子を取り出し酸素を還元するメカニズムを利用して電力を得る燃料電池が最も発電効率が良い。

【0003】この種の燃料電池は、図1に示すように電解層1を介してアノード電極触媒層2とカソード電極触媒層3とを対峙させた構造をもっている。 H_2 をキャリアガス G_1 に随伴させてアノード側に送り込むと、アノード電極触媒層2で H_2 を酸化してプロトン H^+ を発生させ、電子 e^- を取り出す。 H^+ として H_2 が消費されたキャリアガス G_1 は、アノード電極触媒層2から排気される。 H^+ は、電解槽1を透過してカソード電極触媒層3に至り、カソード電極触媒層3に送り込まれている酸化性ガス G_2 に含まれている O_2 を還元して H_2O になる。反応生成物 H_2O は、カソード側からガス G_3 として排出される。この酸化還元反応で電子 e^- が発生し、電力が取り出される。

【0004】しかし、この方式の燃料電池は、取扱い上で危険を伴い且つ高価なガスである水素ガスを酸化させる方式であるため、軍事用、宇宙開発用等の特殊な用途に限られている。民生用、特に電気自動車の電源やオンラインサイト用の電源として燃料電池を使用するためには、水素ガスに替えてメタノール、エタノール等の有機物を酸化するシステムの採用が必要になる。しかし、メタノ

2

ル、エタノール等の酸化により発生した一酸化炭素で貴金属触媒が被毒し、発電効率が大幅に低下することから実用化には至っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】貴金属触媒は、表面の被毒により触媒性能が低下する。なかでも、有機物を酸化又は還元する電極触媒では、電極表面が有機物の反応生成物で被毒する雰囲気に曝される。燃料電池に組み込まれている触媒電極が被毒して触媒性能が低下すると、安定した電力が得られなくなる。被毒による性能低下は燃料電池に限ったものではなく、他のエネルギー変換用触媒や化学合成用触媒、物質分解用触媒等の固液界面反応に使用される貴金属触媒においても同様な問題を生じる。本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、電子を放出して酸化され易い単糖類を存在させることにより、触媒の被毒なしに酸化・還元反応を行わせ、貴金属触媒が被毒しない化学反応システムを構築することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、その目的を達成するため、貴金属を触媒又は電極触媒として用いた固液界面反応系において、触媒又は電極触媒に接触する溶液に単糖類を含ませ、単糖類を酸化させることを特徴とする。単糖類としては、酸化反応によってビルピン酸や乳酸を生成するグルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース等が使用される。また、単糖類をアノード燃料とする燃料電池では、ビルピン酸、乳酸等の反応生成物によって触媒表面が保護されるため初期の触媒活性が確保され、長期にわたって良好な発電効率が維持される。

【0007】

【作用】白金等の貴金属は、活性度の高い触媒として使用され、種々の触媒能を備えている。しかし、原子スケール又は分子スケールの不純物で表面が汚染され易く、触媒としての耐用時間が短いことが実用上で大きな問題である。本発明者等は、汚染され易い貴金属触媒について表面の清浄度を種々調査・研究した結果、グルコースの酸化では貴金属触媒の表面が汚染されないと見い出した。これを契機として種々の有機物の酸化・還元反応における触媒表面の汚染状況を調査した結果、グルコースに代表される単糖類を電極触媒で酸化する場合には電極触媒が被毒しないことを解明した。単糖類としては、グルコース、マンノース、ガラクトース、フルクトース等がある。

【0008】これらの単糖類は、電子を放出し酸化され易い性質をもっている。この性質を活用し単糖類をアノード燃料とした燃料電池を構成すると、カソード側に送り込まれた酸素が単糖類から電子を受け取って還元されるため、化学反応が連続的に進行する。具体的には、図50 1におけるガス G_1 に替えてグルコース $C_6H_{12}O_6$ 等

の单糖類を含む水溶液をアノード側に送り込み、ビルビン酸C, H, O, を含む水溶液をアノード側から排出する。化学反応は、アノード電極触媒、カソード電極触媒として貴金属を使用することにより促進される。そして、分子が本来もっているエネルギー勾配を利用して電力が取り出される。

【0009】この点、アノード燃料としてメタノールを用いる従来の燃料電池では、メタノールの酸化反応で生成した一酸化炭素により触媒が被毒する。これに対し、アノード燃料用の単糖類としてグルコースを使用する場合、グルコースの酸化によりビルピン酸や乳酸等が生成されるが、これらの反応生成物は貴金属の表面を保護し触媒の被毒を防止する。その結果、初期の触媒活性が維持され、長期間にわたって化学反応が効率よく促進される。ビルピン酸や乳酸等の反応生成物による触媒の被毒防止は、燃料電池に止まらず、化学合成用触媒、物質分解用触媒、各種センサ等においても同様に利用される。電極触媒の被毒を抑制する単糖類の酸化がない条件下では、電気化学反応に使用する全ての器具を清浄化することにより、電極触媒の被毒が抑制される。器具の清浄化には、強酸による徹底した洗浄やクリーンルーム内で全ての器具を取り扱う方法等がある。このようにして表面が清浄に維持された触媒は、たとえば血液、尿、汗等に微量含まれるグルコース等の糖類を酸化分解して電流を検知するセンサーとしても長期間使用できる。

(0010)

【実施例】触媒として白金単結晶(111)を0.05Mフッ酸水溶液に浸漬し、電圧0.05~1.00V vs RHEの範囲で印加速度50mV/秒で電圧を印加し、触媒表面のサイクリックボルタモグラムを測定した。サイクリックボルタモグラムとは、電解液中の電極に対して所定の早さで増減する電圧を印加したときに得られる電流と電圧との関係を電圧-電流曲線としてプロットしたグラフである。サイクリックボルタモグラムの面積が電極の吸着電荷量に相当し、吸着電荷量が大きいほど触媒活性が高いこと、すなわち原子スケール又は分子スケールで表面の清浄度が高いことを意味する。このことから、サイクリックボルタモグラムの大きさの経時変化を求ることにより、触媒表面の汚染程度が判断できる。図2の測定結果にみられるように、白金単結晶(111)は、0.05Mフッ酸水溶液の中で清浄な表面を維持していることを示している。

【001】】このように白金(111)面の清浄表面をサイクリックボルタモグラムで確認した後、0.05M硫酸+1 mMグルコース溶液に白金(111)面を接触させ、電圧範囲を0.07~0.9V vs RHE、電圧印加速度を50mV/秒とした回転電極法でグルコースの酸化を測定した。図3の測定結果にみられるように、電極に用いた白金単結晶(111)の回転数に応じてグルコースの酸化電流が増大している。具体的には、90

0, 1600, 2500 rpm と回転数が大きくなるに従って酸化電流も増加しており、3600 rpm で最も大きな酸化電流が得られた。回転電極法は、電極の回転により電解液を攪拌しながら電気化学反応を進行させる方法であり、電極を被毒する物質が電解液に含まれていると、電解液を攪拌しない場合に比較して電極が被毒物質に接触する機会が飛躍的に大きくなる。仮に電極触媒の白金(111)面がグルコースの酸化で汚染されると仮定すると、回転電極法で測定した場合、その反応

〔0012〕次いで、0.05M硫酸+1mMグルコース溶液中で回転電極法でグルコースの酸化を2度目に測定をしたところ、図4に示すように図3と全く同じ測定強度が得られた。更に、3度目の測定結果を示す図5にみられるように、3度目の測定でも測定結果が全く同じであることが判る。これらの繰返し測定の結果から、白金(111)面の電極触媒がグルコースの酸化によって汚染されないことが確認された。3度目の測定をした後で、0.05Mフッ酸水溶液中で白金(111)面についてサイクリックボルタモグラムを再び測定した。図6の測定結果にみられるように、白金(111)面は、グルコースの酸化反応に曝された後でも、原子レベル又は分子レベルで被毒されていない清浄な表面を露呈していることが判る。以上の結果から、白金(111)面は、グルコースの酸化で生成した反応生成物により被毒せず、初期の触媒活性を維持していることが確認された。

30 [0013]

【発明の効果】以上に説明したように、本発明においては、貴金属触媒表面を被毒せずに保護する反応生成物となる単糖類に接触する雰囲気に貴金属触媒を維持することにより、良好な触媒活性が長期間にわたって確保され、化学反応や電気化学反応が効率よく進行する。たとえば、単糖類をアノード燃料とする燃料電池では、貴金属表面が反応生成物で被毒されないため高い発電効率が長期間維持され、電気自動車用電源、オンサイト用電源等として使用される。

40 【図面の簡単な説明】

【図1】 燃料電池の概念図

【図2】 0.05Mフッ酸溶液中における白金単結晶
(111)面の初期サイクリックボルタモグラム

【図3】 0.05 M硫酸 + 1 mMグルコース溶液に白金単結晶(111)面を接触させ、回転電極法でグルコースの酸化を測定した1回目の測定結果

〔図4〕 同じく2回目の測定結果

〔図5〕 同じく3回目の測定結果

【図6】回転電極法で測定した後、0.05Mフッ酸溶液中における白金単結晶(111)面のサイクリック

ボルタモグラム

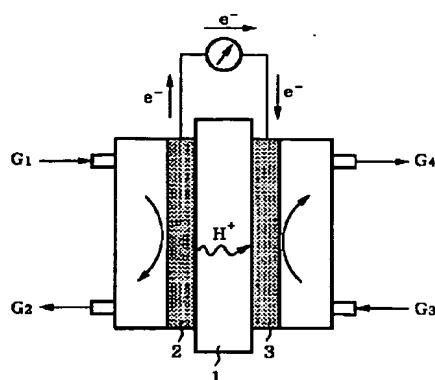
1: 電解層 2: アノード電極触媒層 3: カソード電極触媒層

4: 電解液

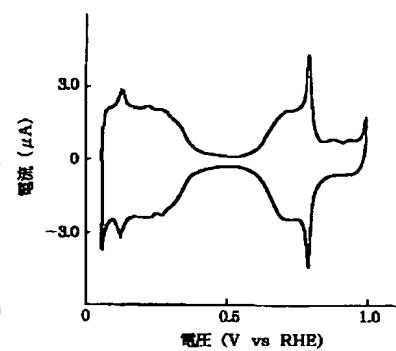
G₁: H₂ を含むガス又はグルコースを含む水溶液* G₂: キャリアガス又はビルビン酸を含む水溶液G₃: 酸化性ガスG₄: H₂Oを含む排ガス

*

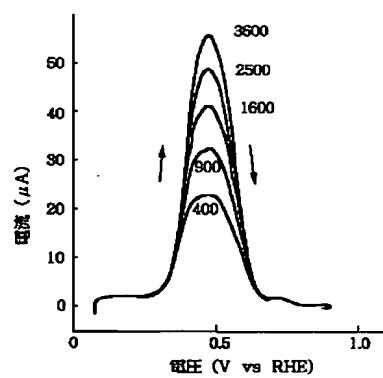
【図1】



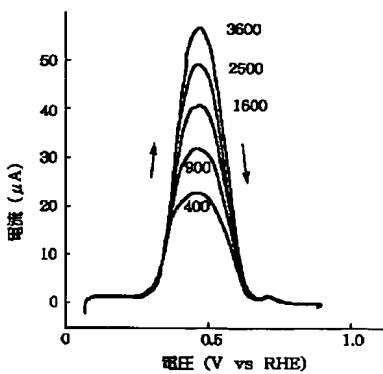
【図2】



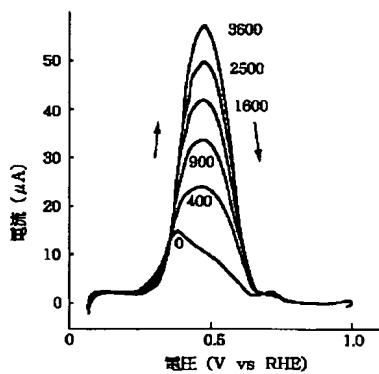
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

